

Adducts of phosphonates and amines and their use for preventive fire protection

Patent number: DE3833977
Publication date: 1990-04-26
Inventor: BONIN WULF VON DIPL CHEM DR (DE); GIZYCKI
ULRICH VON DIPL CHEM D (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- International: A62D1/00; C07C211/10; C07C215/04; C07C277/00;
C07F9/38; C07F9/40; C08K5/535; C09D5/18;
C09K21/12; D06M13/44
- european: C07F9/38A1; C07F9/38A4; C07F9/40A1; C07F9/40A4;
C08K5/5353; C09K21/12
Application number: DE19883833977 19881006
Priority number(s): DE19883833977 19881006

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3833977

Adducts of phosphonates of the formula (I) in which M stands for a metal of groups II to VIII of the Periodic Table, R stands for an aliphatic radical having 1 to 6 C atoms or an aromatic radical having 6 to 10 C atoms, R' stands for hydrogen, an aliphatic radical having 1 to 6 C atoms or an aromatic radical having 6 to 10 C atoms and x stands for an integer corresponding to the valency of M and amines, there being 0.05 to 1 mol of an amine to one equivalent of OR' groups contained in the phosphonate of the formula (I) and their use for preventive fire protection.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3833977 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 33 977.3
㉑ Anmeldetag: 6. 10. 88
㉒ Offenlegungstag: 26. 4. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C07F 9/38

C 07 F 9/40
C 07 C 211/10
C 07 C 215/04
C 07 C 277/00
C 09 K 21/12
C 08 K 5/5353
A 62 D 1/00
D 08 M 13/44
C 09 D 5/18
// C09K 21/10
(C08K 5/5353,
C08L 21:00,63:00,
67:00,75:00)

DE 3833977 A1

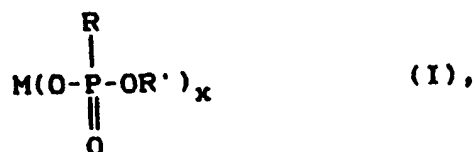
⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Bonin, Wulf von, Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal, DE;
Gizycki, Ulrich von, Dipl.-Chem. Dr., 5090
Leverkusen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Addukte aus Phosphonaten und Aminen und deren Verwendung zum vorbeugenden Brandschutz

Addukte aus Phosphonaten der Formel (I)



in der
M für ein Metall aus den Gruppen II bis VIII des Periodensystems,
R für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 10 C-Atomen,
R' für Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 10 C-Atomen und
x für eine ganze Zahl entsprechend der Wertigkeit von M stehen
und Aminen, wobei auf ein Äquivalent in dem Phosphonat der Formel (I) enthaltener -OR'-Gruppierungen 0,05 bis 1 Mol eines Amins kommen
und deren Verwendung zum vorbeugenden Brandschutz.

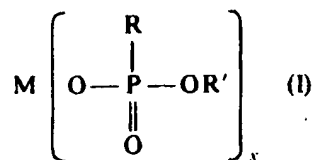
DE 3833977 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Addukte aus Phosphonaten und Aminen sowie deren Verwendung zum vorbeugenden Brandschutz.

Aus der EP-A 245 207 ist bekannt, daß Metallsalze von Phosphonsäuren als Flammenschutzmittel für Polymere dienen können. Sie verbessern die als Sauerstoffindex gemessene Entflammbarkeit. Das Nachbrennverhalten so ausgerüsteter Polymerer ist jedoch schlecht, da so ausgerüstete Polymere brennbare Gase freisetzen.

Es wurden nun Addukte aus Phosphonaten und Aminen gefunden, bei denen die Phosphonatkomponente aus einem Phosphonat der Formel (I) besteht



in der

M für ein Metall aus den Gruppen II bis VIII des Periodensystems,

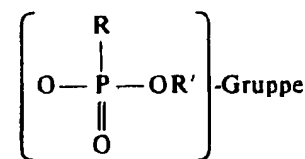
R für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 10 C-Atomen,

R' für Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 10 C-Atomen und

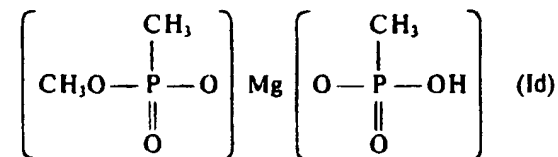
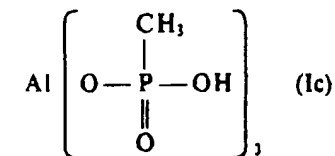
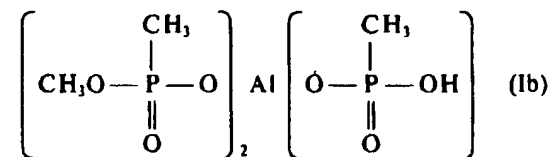
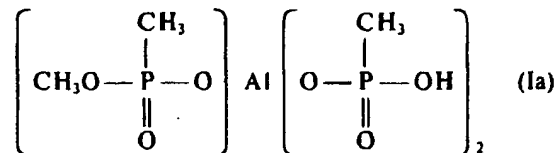
x für eine ganze Zahl entsprechend der Wertigkeit von M stehen

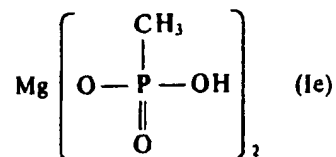
und wobei auf ein Äquivalent in dem Phosphonat der Formel (I) enthaltener —OR'-Gruppierungen 0,05 bis 1 Mol eines Amins kommen.

In Formel (I) steht M vorzugsweise für Aluminium, Magnesium oder Calcium, R vorzugsweise für Methyl und R' vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl. Bei den Phosphonaten der Formel (I) kann es sich um einheitliche oder gemischte Verbindungen handeln, d. h. R und R', insbesondere R', können von einer

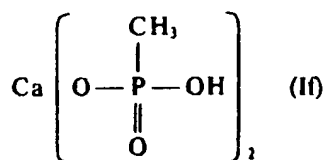


zu einer anderen variieren. Als Beispiele für Phosphonate der Formel (I) seien folgende genannt:





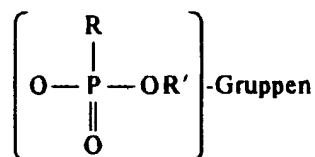
5



10

Wenn in Formel (I) M ein mehrwertiges Metall darstellt, z. B. Aluminium, so müssen bei den entsprechenden Phosphonaten nicht alle Wertigkeiten von M mit

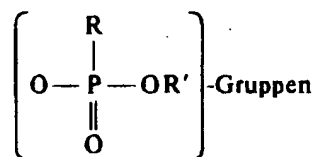
15



20

abgesättigt sein. Von der vorliegenden Erfindung sind auch solche Phosphonate umfaßt, die im Falle M = mehrwertiges Metall neben

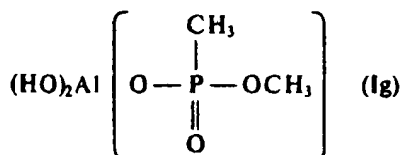
25



30

auch noch OH-Gruppen enthalten. Als Beispiel für solche Phosphonate sei

35

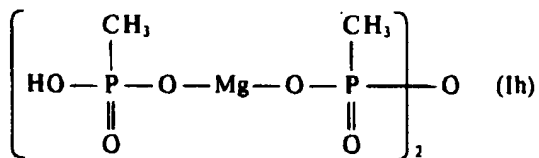


40

genannt.

Es kommen auch Phosphonate in Betracht, die sich aus Phosphonaten der Formel (I) durch intermolekulare Abspaltung von R'-O-R' ableiten. Als Beispiel für solche Phosphonate sei

45



50

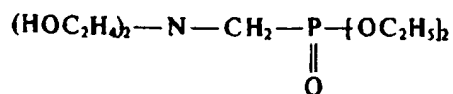
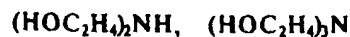
genannt.

55

Als Amine sind solche bevorzugt, die pro Molekül eine oder mehrere NH₂-Gruppen aufweisen. Als Beispiele hierfür seien genannt: Ammoniak, Ethylendiamin, Polyethylenpolyamine wie Triethylentetramin, Melamin, Guanidin, Harnstoff, Dicyandiamid, Anilin-Formaldehyd-Kondensate, Ethanolamin und Dimethylaminopropylamin. Besonders bevorzugt sind Ammoniak, Ethylendiamin und Melamin, insbesondere Melamin.

Es kommen aber auch sekundäre, tertiäre und gegebenenfalls Phosphoratom enthaltende Amine in Betracht. Als Beispiele hierfür seien genannt:

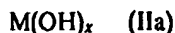
60



65

Das Mengenverhältnis von in den Phosphonaten der Formel (I) enthaltenen OR'-Gruppen zu Amin beträgt vorzugsweise 0,25 bis 0,75 Mol Amin pro Äquivalent OR'-Gruppen. Es sind prinzipiell auch Aminmengen von mehr als 1 Mol pro Äquivalent OR'-Gruppen im Phosphonat der Formel (I) möglich, jedoch bringt das im allgemeinen keine Verbesserung der brandtechnischen Eigenschaften der Phosphonat-Amin-Addukte.

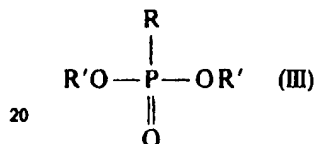
5 Die Phosphonate der Formel (I) können beispielsweise hergestellt werden, indem man Hydroxide oder Oxide der Formeln (IIa) oder (IIb)



in denen

M und x die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit stöchiometrischen Mengen einer Phosphonatverbindung der Formel (III)

15



in der

R und R' die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

25 in Gegenwart von Wasser bei Temperaturen im Bereich 120 bis 200°C, gegebenenfalls in geschlossenen Gefäßen, umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Addukte aus Phosphonaten und Aminen können erhalten werden, indem man die beiden Komponenten bei 0 bis 300°C, vorzugsweise bei 15 bis 200°C zusammenbringt. Ob und gegebenenfalls welche Reaktion(en) bei der Adduktbildung ablaufen, ist nicht detailliert untersucht worden. Die Komponenten können als solche, aber auch in gelöstem und/oder suspendiertem Zustand zusammengebracht werden. Dabei kann auch Wasser zugegen sein.

30

Bei speziellen Arbeitsweisen kann man nach einer der folgenden Methoden vorgehen:

35

— Wenn man Kunststoffe mit erfindungsgemäßen Addukten ausrüsten will, so genügt es, die beiden Komponenten in den Kunststoff einzuarbeiten, wobei die Adduktbildung gegebenenfalls erst im Beflammungsfall eintritt.

— Man kann auch separat die Komponenten mischen, gegebenenfalls im wäßrigen Medium, nach der Adduktbildung durch Trocknung das Addukt gewinnen und dieses, gegebenenfalls nach einer Mahlung, in Kunststoffe, Anstreichfarben, Tränkmittel etc. einarbeiten.

40

— Die Herstellung erfindungsgemäßer Addukte in wäßrigem Medium und die Herstellung erfindungsgemäßer Addukte zur Verwendung in Gießharzsystemen erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich 0 bis 100°C.

— Die Herstellung erfindungsgemäßer Addukte zur Verwendung in Thermoplasten erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich 100 bis 250°C.

45

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Addukte erhält man auf einfache Weise, wenn man Melamin in eine 20 bis 40%ige wäßrige Lösung von Aluminiummethylphosphonat (= Ic) bei 15 bis 40°C einträgt. Die Wasserlöslichkeit der gebildeten Addukte hängt dabei vom Molverhältnis der Komponenten ab. Als Feststoffe abfiltrierte und getrocknete Addukte dieser Art sind besonders gut handhabbar bei der Einarbeitung in Epoxidharze, Polyurethanschaumstoffe, Gummimischungen, ungesättigte Polyesterharze und Thermoplaste.

50

Andere besonders bevorzugte erfindungsgemäße Addukte erhält man, wenn man wäßrige Lösungen von Aluminiummethylphosphonat (= Ic) mit Ammoniak oder Ethylendiamin neutralisiert. Derartige Addukte sind im allgemeinen bei pH-Werten von 7 bis 9 gut wasserlöslich und können direkt als wäßrige Lösung, wie sie bei der Herstellung anfällt, oder nach Abziehen von Teilen des Wassers als Tränkungsmittel für Textilien oder Papier oder als Anstrichmittel für Holz verwendet werden.

55

Erfindungsgemäße Addukte aus Phosphonaten und Aminen können zum vorbeugenden Brandschutz verwendet werden. Die Substrate, die damit brandgeschützt ausgerüstet werden können, können von der verschiedensten Art sein. Als Substrate kommen beispielsweise Textilien, Papier, Kunststoffe, Kautschuke, Gießharze, Thermoplaste, Polyesterharze, Polyurethane, Epoxidharze, Holz und Metalle in Frage. Die erfindungsgemäßen Addukte ergeben im Brandfalle eine carbonisierende, intumeszierende (d. h. aufschäumende) und flammlöschende Wirkung. Der sich bildende Intumeszenzschäum keramisiert und bildet ein feinporiges, oxidationsbeständiges und schützendes Gerüst, das häufig bis über 1000°C temperaturbeständig ist.

60

Erfindungsgemäße Addukte können als Lösungen oder Dispersionen, gegebenenfalls zusammen mit anderen üblichen Komponenten für Anstriche und Imprägnierungen eingesetzt werden. Zu Gießharzen und Mehrkomponenten-Reaktionsharzen können erfindungsgemäße Addukte hinzugefügt werden, solange diese noch flüssig sind. In Thermoplaste und Kautschuke können erfindungsgemäße Addukte gegebenenfalls zusammen mit anderen Zusatzstoffen auf Knetern, Schmelz-Misch-Extrudern oder Walzwerken eingearbeitet werden.

65

Die erfindungsgemäßen Addukte können z. B. auch als solche, z. B. in wäßriger Formulierung, als Kitten, Mörtel

oder Beschichtungen mit Brandschutzwirkung verwendet werden.

Die Brandschutzwirkung ist im allgemeinen um so besser, je mehr erfindungsgemäße Addukte das jeweilige zu schützende Substrat enthält. Beispielsweise können 10 bis 400 Gew.-% erfindungsgemäße Addukte, bezogen auf das jeweilige Substrat eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt diese Menge 25 bis 250 Gew.-%.

Selbstverständlich können erfindungsgemäße Addukte auch in Kombination mit anderen Flamm- und Brandschutzmitteln eingesetzt werden.

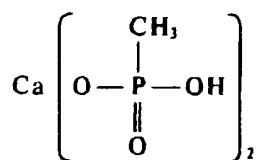
Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert. Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben wird. Die angegebenen Formeln geben die Bruttozusammensetzungen an.

A. Herstellung von Phosphonaten der Formel (I)

Beispiel 1

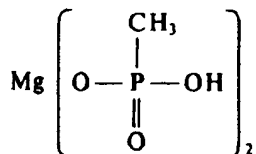
74 Teile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 250 Teile Dimethylmethylphosphonat (= DMMP) wurden mit 500 Teilen Wasser 4 Stunden lang auf 170°C in einem Emaille-Autoklaven erhitzt. Es wurde eine klare Lösung des Salzes



erhalten.

Beispiel 2

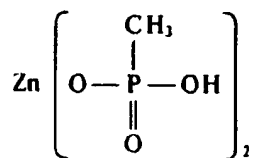
40 Teile MgO wurden mit 250 Teilen DMMP und 500 Teilen Wasser in einem Emaille-Autoklaven 5 Stunden lang auf 190°C erhitzt. Es wurde eine klare Lösung des Salzes



erhalten.

Beispiel 3

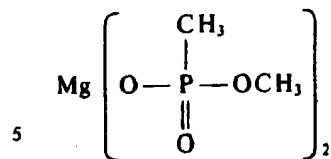
81 Teile ZnO und 250 Teile DMMP wurden mit 500 Teilen Wasser in einem Emaille-Autoklaven 4 Stunden lang auf 180°C erhitzt. Es wurde eine klare Lösung des Salzes



erhalten.

Beispiel 4

58 Teile $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wurden mit 250 Teilen DMMP und 500 Teilen Wasser in einem Autoklaven 4 Stunden lang auf 135°C erhitzt. Es wurde eine Suspension erhalten, deren Wasserphase einen Feststoffgehalt von weniger als 2% hatte. Die Suspension wurde bei 120°C zur Trockene eingedampft. Der so erhaltene Feststoff bestand im wesentlichen aus

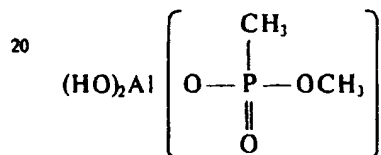


Gemäß IR-Spektrum, NMR-Spektrum und Titrationsergebnissen waren 15% der theoretisch vorhandenen P—OCH₃-Gruppierungen zu P—OH-Gruppierungen verseift worden.

10

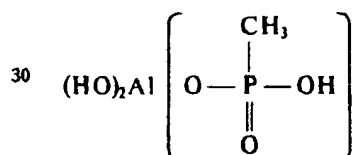
Beispiel 5

78 Teile Al(OH)₃ (Apyral® B 90 der Bayer AG) wurden mit 124 Teilen DMMP und 400 Teilen Wasser in einem Autoklaven 5 Stunden lang auf 150°C erhitzt. Es wurde eine Suspension erhalten, deren Wasserphase einen Feststoffgehalt von weniger als 2% aufwies. Die Suspension wurde bei 60°C im Vakuum eingeeengt. Der erhaltene Feststoff bestand gemäß Kohlenstoffanalyse, IR-Spektrum, NMR-Spektrum und einer Titrationsuntersuchung zu 70% aus



25

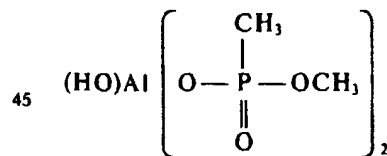
und zu 30% aus



35

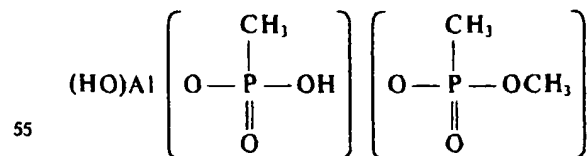
Beispiel 6

78 Teile Al(OH)₃, wie im Beispiel 5 verwendet, wurden mit 250 Teilen DMMP und 500 Teilen Wasser in einem Autoklaven 5 Stunden lang auf 150°C erhitzt. Man erhielt eine Suspension, deren Wasserphase einen Feststoffgehalt von weniger als 2% aufwies. Die Suspension wurde im Vakuum bei 70°C eingeeengt. Nach den analytischen Untersuchungen bestand der Feststoff zu 70% aus



50

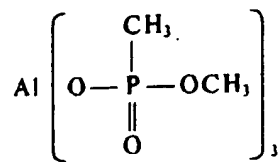
und zu 30% aus



Beispiel 7

60 78 Teile Al(OH)₃, wie in Beispiel 5 verwendet, wurden mit 373 Teilen DMMP und 800 Teilen Wasser 5 Stunden lang in einem Autoklaven auf 150°C erhitzt. Man erhielt eine Suspension, deren Wasserphase weniger als 5% Feststoff enthält. Die Suspension wurde bei 80°C unter vermindertem Druck eingeeengt. Der erhaltene Feststoff entsprach nach analytischen Untersuchungen dem Salz

65



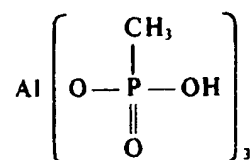
5

bei dem 17% der P—OCH₃-Gruppen zu P—OH-Gruppen verseift waren.

Beispiel 8

10

Es wurde wie bei Beispiel 7 gearbeitet, die Reaktionstemperatur im Autoklaven wurde jedoch auf 180°C erhöht. Man erhielt eine klare Lösung des Salzes



15

20

bei dem nach analytischen Untersuchungen weniger als 10% der P—OH-Gruppen noch unverseift als P—OCH₃-Gruppen vorlagen.

B. Herstellung erfindungsgemäßer Addukte

25

Beispiel 9

Eine 20%ige wäßrige Lösung des Salzes aus Beispiel 8 wurde mit einer 20%igen Lösung von Ethylendiamin in Wasser unter Rühren auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt. Die erhaltene klare Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum bei 70°C auf einen Feststoffgehalt von 40% aufkonzentriert und dann als Anstrichmittel für Holz eingesetzt.

30

Beispiel 10

35

312 Teile des Salzes aus Beispiel 8 wurden als 20%ige Lösung in Wasser mit 42 Teilen Melamin versetzt. Die Mischung verdickte unter Erwärmen. Man erwärmte das Reaktionsgemisch 10 Minuten auf 100°C und trocknete es bei 100 bis 120°C. Dann wurde das Material auf einer Kugelmühle pulverisiert.

Beispiel 11

40

Es wurde wie bei Beispiel 10 gearbeitet, jedoch unter Zusatz von 126 Teilen Melamin.

Beispiel 12

45

Es wurde wie bei Beispiel 10 gearbeitet, jedoch unter Zusatz von 180 Teilen Melamin.

Beispiel 13

350 Teile des Salzes aus Beispiel 7 wurden in 1000 Teilen Wasser suspendiert, wobei sich ein pH-Wert von 3,5 ergab. Dann wurde mit Triethanolamin auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt und getrocknet.

50

Beispiel 14

Es wurde gearbeitet wie bei Beispiel 13, jedoch wurde mit wäßrigem Ammoniak auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt.

55

Beispiel 15

350 Teile des Salzes aus Beispiel 7 wurden in 1000 Teilen Wasser suspendiert und unter Rühren mit 84 Teilen Melamin 10 Minuten lang auf 100°C erhitzt. Dann wurde bei 120°C getrocknet und pulverisiert.

60

Beispiel 16

240 Teile des Salzes aus Beispiel 6 wurden in 600 Teilen Wasser suspendiert und unter Rühren mit 84 Teilen Melamin 10 Minuten lang auf 100°C erhitzt. Dann wurde bei 120°C getrocknet und in einer Kugelmühle pulverisiert.

65

Beispiel 17

240 Teile des Salzes aus Beispiel 6 wurden in einem Mischer mit 24 Teilen Ethylendiamin intensiv vermischt. Das sich bildende Pulver war rieselfähig und geruchlos. In wäßriger Aufschlämmung lag der pH-Wert bei 7,5.

Beispiel 18

180 Teile des Salzes aus Beispiel 5 wurden mit 126 Teilen Melamin in wäßriger Suspension 10 Minuten am Rückfluß gekocht und dann bei 100 bis 130°C getrocknet.

Beispiel 19

240 Teile des Salzes aus Beispiel 4 wurden in 1000 Teilen Wasser suspendiert und die Suspension anschließend mit Ethylendiamin auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt. Dann wurde getrocknet und in einer Kugelmühle pulverisiert.

Beispiel 20

240 Teile des Salzes aus Beispiel 4 wurden mit 120 Teilen Melamin und 1000 Teilen Wasser 30 Minuten am Rückfluß gekocht, dann getrocknet und pulverisiert.

Beispiel 21

260 Teile des Salzes aus Beispiel 3 wurden mit 130 Teilen Melamin und 800 Teilen Wasser 10 Minuten auf 100°C erhitzt, dann getrocknet und pulverisiert.

Beispiel 22

220 Teile des Salzes aus Beispiel 2 wurden als 20%ige Lösung in Wasser mit 42 Teilen Melamin verrührt, die viskose Mischung 10 Minuten bei 100°C weitergerührt und dann bei 100 bis 120°C getrocknet und pulverisiert.

Beispiel 23

240 Teile des Salzes aus Beispiel 1 wurden als 20%ige wäßrige Lösung mit 84 Teilen Melamin verrührt, bei 100°C eingetrocknet und dann pulverisiert.

Beispiel 24

240 Teile des Salzes aus Beispiel 1 wurden als 10%ige wäßrige Lösung mit 240 Teilen Melamin verrührt, bei 100 bis 120°C eingetrocknet und dann pulverisiert.

C. Beurteilung des Brandverhaltens

Beispiel 25 (zum Vergleich)

Auf einem Walzwerk wurden in 100 Teile eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats des Handels (Levapren® 8338, Bayer AG, Ethylengehalt ca. 30%) 200 Teile des Phosphonats aus Beispiel 8 in Pulverform eingearbeitet.

a) Die Untersuchung des O₂-Index gemäß ISO 4589 (1984) ergab einen Wert von 40,5%.

b) Weiterhin wurde eine 2 mm starke Platte aus dem so erhaltenen Material mit einer Kantenlänge von 20 × 20 mm auf ein Drahtnetz mit quadratischen Maschen von 1,9 × 1,9 mm lichter Maschenweite 20 mm oberhalb der Brennerfläche eines Erdgas-Flächenbrenners (16 mm-Mecker-Brenner, Typ 1431, Fa. Juchheim OHG, 5550 Bernkastel-Kues) waagrecht zentriert und unterseitig 30 Sekunden beflammt. Dann wurde der Brenner gelöscht und das Nachbrennen der Probe beobachtet. Es wurde ein Nachbrennen von 15 Sekunden (Durchschnitt von 5 Messungen) festgestellt.

Soweit die folgenden Beispiele auf Messungen des O₂-Index und Messungen der Nachbrennzeit Bezug nehmen, wurde analog verfahren.

Beispiel 26 (zum Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 25, jedoch wurden 200 Teile des Phosphonats aus Beispiel 7 in das Copolymerisat eingearbeitet. Es wurde ein O₂-Index von 41,8% und eine Nachbrennzeit von 14 Sekunden ermittelt.

Beispiel 27

Es wurde analog Beispiel 25 gearbeitet, jedoch wurde als Feststoff das gemäß Beispiel 11 hergestellte Addukt

eingesetzt. Es wurde ein O₂-Index von 45,5% und eine Nachbrennzeit von 3 Sekunden bestimmt.

Dieser Versuch belegt die gegenüber dem Phosphonat aus Beispiel 8 erheblich verbesserte Brandschutzwirkung des Adduktes aus Beispiel 11.

Beispiel 28

5

Es wurde analog Beispiel 26 gearbeitet, jedoch als Festprodukt das Addukt aus Beispiel 15 eingesetzt. Es wurde der O₂-Index zu 46,2% und die Nachbrennzeit mit 4 Sekunden bestimmt.

Auch dieser Versuch belegt die gegenüber dem Phosphonat aus Beispiel 7 verbesserte Brandschutzwirkung des Adduktes aus Beispiel 15.

10

Beispiel 29

Eine 2 mm dicke Fichtenholzplatte wurde mit der 20%igen Lösung des Phosphonats aus Beispiel 8 24 Stunden lang getränkt, dann abgewischt und getrocknet. Das gleiche wurde mit einer 20%igen wäßrigen Lösung des Adduktes aus Beispiel 9 gemacht. Die bei 22°C bis zu konstantem Gewicht getrockneten Holzplatten wurden einer Bestimmung der Nachbrennzeit unterzogen. Beim Phosphonat aus Beispiel 8 wurde eine Nachbrennzeit von 21 Sekunden ermittelt, beim Addukt aus Beispiel 9 eine Nachbrennzeit von nur 9 Sekunden.

15

Beispiel 30

20

Auf einer Pillenpresse, wie sie für die Herstellung von Kaliumbromid-Preßlingen für die IR-Spektroskopie üblich ist, wurden aus den Addukten gemäß den Beispielen 10, 11 und 12 je eine Pille mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Dicke von 2 mm hergestellt. Diese Preßlinge wurden in einem auf 500°C vorgeheizten Ofen gebracht und 30 Minuten dort belassen. Nach dem Abkühlen wurde die intumeszente Volumenzunahme gemessen. Sie lag beim Addukt aus Beispiel 10 bei 600 Vol.-%, beim Addukt aus Beispiel 11 bei 300 Vol.-% und beim Addukt aus Beispiel 12 bei 200 Vol.-%.

25

Beispiel 31

30

100 Teile des Adduktes aus Beispiel 11 wurden bei 18°C mit 200 Teilen Wasser 24 Stunden lang gerührt. Es ergab sich eine Suspension, bei der der Feststoffgehalt in der Wasserphase bei weniger als 5% lag. Das Phosphonat aus Beispiel 8, aus dem das Addukt aus Beispiel 11 hergestellt wurde, ist beliebig mit Wasser mischbar, also total löslich. Es ist deshalb leicht durch Feuchte oder Wasser austragbar. Das aus dem Phosphonat des Beispiels 8 hergestellte Addukt des Beispiels 11 ist infolge seiner Schwerlöslichkeit wesentlich schwieriger durch Feuchte oder Wasser austragbar.

35

Beispiel 32

Es wurden die O₂-Indexwerte vom Compounds mit verschiedenen Addukten, die entsprechend Beispiel 25 in ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat eingearbeitet worden waren, wie folgt bestimmt:

40

Addukt aus Beispiel	O ₂ -Index (%)
24	44,3
23	46,9
22	45,0
21	46,1
20	42,7
19	43,1
17	44,2
16	47,4
14	51,0
13	42,2

50

55

Beispiel 33

In 100 Teile eines Ethylen-Ethylacrylat-Copolymerisats (Acrylatgehalt 30%) wurden auf einem Walzwerk 250 Teile des Adduktes aus Beispiel 11 eingearbeitet. Die Bestimmung des O₂-Index ergab 39,3%, die Bestimmung der Nachbrennzeit einen Wert von 4 Sekunden.

60

Ein Prüfkörper, wie er für die Ermittlung der Nachbrennzeit verwendet wurde (siehe Beispiel 25b), wurde 5 Stunden lang in einem belüfteten Muffelofen auf 600°C erhitzt. Dann wurde der Prüfkörper aus dem Ofen entnommen. Es handelte sich um ein ca. 600 Vol.-% aufgeschäumtes, weiß und feinporig erscheinendes, keramisiertes Schaumstoffgerüst mit guter Festigkeit. Der Kohlenstoffanteil war herausoxidiert worden. Auf diese Weise erhältliche Schaumstoffkörper haben ein Raumgewicht von ca. 100 g/l und eignen sich für Isolationen.

65

Beispiel 34

a) zum Vergleich

- 5 Ein Kabel wurde mit einer üblichen flammwidrigen Mischung aus 45% Vinylacetat enthaltendem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Levapren® 450, Bayer AG) und 200% $Al(OH)_3$ (bezogen auf Copolymerisat) ummantelt und ein 10 cm langes Stück davon 2 Stunden in einem Muffelofen auf 500°C gehalten. Danach war das Kabelstück in sich zusammengefallen und der Kohlenstoff weitgehend wegoxydiert.

10 b) erfindungsgemäß

- Ein identisches Kabel wurde mit einer flammwidrigen Mischung wie bei a) ummantelt, jedoch enthielt die flammwidrige Umhüllung statt $Al(OH)_3$ eine entsprechende Menge des Addukts aus Beispiel 15. Nach 2 Stunden im Muffelofen bei 500°C war die Kabelstruktur voll erhalten, die Außenschicht hatte die Struktur eines volumi-
 15 nösen, festen und feinporigen Schaumstoffs und die Oxidation des Kohlenstoffs nur unvollständig und nur von den Stirnseiten her erfolgt.

Beispiel 35

- 20 In ein kalthärtendes Epoxidharz-Reaktionsgemisch (Lekutherm®, Bayer AG) wurden 50% (bezogen auf die Gesamtmenge) des Addukts aus Beispiel 15 eingearbeitet. Nach der Aushärtung wurde ein O_2 -Index von 55% gemessen.

Beispiel 36

- 25 In ein Polyetherpolyol (100 Teile), das durch Anlagerung von Ethylenoxid an Glycerin hergestellt worden war und eine OH-Zahl von 250 aufwies, wurden 150 Teile pulverisierten Addukts aus Beispiel 11 eingebracht. Dann wurden 0,2 Teile Wasser, 0,2 Teile eines handelsüblichen Siliconstabilisators, 0,3 Teile Zinnoctoat und 65 Teile eines handelsüblichen Polyisocyanats auf Basis von Anilin-Formaldehyd-Umsetzungsprodukten (Desmodur®
 30 44 V 40, Bayer AG) hinzugeführt. Im Laufe von 5 Minuten bildete sich unter Aufschäumen ein Polyurethan mit einem Raumgewicht von 300 g/l. Im Beflammungstest wurde ein Nachbrennen von 3 Sekunden festgestellt. Bei fortdauernder Beflammung wurde unter Volumenzunahme ein stabiler, keramisierte, flammwidriger Schaumstoff erhalten. Derartige Polyurethane und Polyurethanschäume sind für Isolationen und Bedachungen geeignet.

35 Beispiel 37

- Es wurde wie im Beispiel 34b) verfahren, jedoch wurde anstelle des Adduktes aus Beispiel 15 ein Gemisch aus 80 Teilen Phosphonat aus Beispiel 7 und 20 Teilen Melamin eingesetzt. Im Muffelofen wurden hier die gleichen guten Eigenschaften für ein so ummanteltes Kabel ermittelt wie in Beispiel 34b). Der O_2 -Index des Kabelmantel-
 40 materials wurde zu 48% bestimmt.

Beispiel 38

- 45 Ein handelsüblicher Alkydharz-Klarlack wurde mit 150% (bezogen auf Lackfeststoff) des vermahlenden, auch in Beispiel 37 verwendeten Gemisches aus Phosphonat und Melamin vermischt und als 1 mm dicke Schicht auf eine 5 mm dicke Fichtenholzplatte aufgetragen. Nach dem Durchtrocknen wurde die beschichtete Seite der Platte mit der Flamme des Erdgasbrenners (siehe Beispiel 25) beflammt. Bei der über 10 Minuten fortgesetzten Beflammung bildete sich aus der Beschichtung ein ca. 4 mm dicker, der Flamme zugewendeter Intumeszenz-
 50 schaum aus feinporigem keramisiertem Material, der die dahinterliegenden Bereiche des Holzes vor weiterem Flammenangriff schützte.

Der gleiche Testverlauf wurde beobachtet, als anstelle des eingesetzten Phosphonat/Melamin-Gemisches ein Gemisch aus 70 Teilen des Phosphonats aus Beispiel 3 und 30 Teilen Melamin eingesetzt wurde.

Ein Vergleichsmuster, bei dem der Lack statt der Vorprodukte für ein erfindungsgemäßes Addukt Kreide enthielt, brannte unter den gleichen Testbedingungen weitestgehend ab.

55 Beispiel 39

- Eine 30%ige wäßrige Lösung des Phosphonats aus Beispiel 8 (Feststoff) wurde mit 25%igem wäßrigem Ammoniak unter Rühren auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Es entstand eine viskose klare Lösung des Adduktes. Diese Lösung wurde analog Beispiel 29 zur flammwidrigen Ausrüstung von Holz verwendet. Als
 60 Ergebnis des Brandtests wurde eine Nachbrennzeit von 11 Sekunden ermittelt.

Beispiel 40

- 65 100 Teile des Feststoffs aus Beispiel 7 wurden in einem Mischer (Fa. Lödige) bis zur Sättigung mit Ammoniakgas versetzt. Dabei klang die zunächst einsetzende Erwärmung, von der die Adduktbildung begleitet wurde, ab. Das pulverige Produkt hatte eine Wasserlöslichkeit bei 20°C von weniger als 3%. In Wasser stieg der pH-Wert von 4,5 auf 8 an.

Es wurde im Vakuum bei 80°C getrocknet und dabei auch überschüssiger Ammoniak entfernt.

In 100 Teile eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisates (ca. 45% Ethylen) wurden 200% des Adduktes auf der Walze eingearbeitet. Es wurde ein flexibles Fell erhalten. Dessen Sauerstoffindex wurde mit 52% bestimmt. Die Nachbrennzeit lag bei weniger als 3 Sekunden.

In einem gleichartigen Vergleichsversuch wurde anstelle des Adduktes nur der Feststoff aus Beispiel 7 eingesetzt. Dabei wurde ein Sauerstoffindex von 41% und eine Nachbrennzeit von 19 Sekunden ermittelt.

Beispiel 41

6300 Teile $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Apyral® B 90, Bayer AG) wurden mit 4000 Teilen DMMP, 10 160 Teilen Melamin und 40 000 Teilen Wasser in einem Autoklaven 5 Stunden lang auf 150°C unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine Dispersion erhalten, die direkt als Brandschutzanstrich für Holz und Mineralwollprodukte verwendet werden kann.

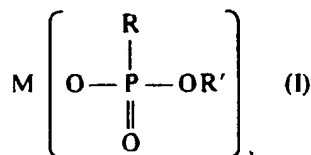
Nach dem Abdestillieren des in der Dispersion vorliegenden Methanols hinterblieb eine streichfähige viskose Dispersion, die ebenfalls als Brandschutzanstrich verwendbar ist, jetzt aber keine brennbaren Lösungsmittel mehr enthält. Sie enthielt filmbildende Anteile, die für eine gute Haftung des intumeszenzfähigen Anstrichs auf Holz, Mineralwolle oder sonstigen, vorzugsweise saugfähigen Untergründen sorgen.

Die ursprünglich erhaltene neutrale Dispersion wurde bei 120°C zur Trockene eingedampft. Das erhaltene pulverige Material hatte bei 22°C einen wasserlöslichen Anteil von 11%. 250 Teile des pulverigen Materials wurden in 100 Teile eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisates (Vinylacetatgehalt 70%) auf der Walze bei 90°C eingearbeitet. Das so erhaltene flexible Polymermaterial hatte einen O_2 -Index von 61%. Die Nachbrennzeit wurde zu weniger als 3 Sekunden bestimmt. Bei Verwendung eines Ethylencopolymerisats mit 30% Ethylacrylat in gleicher Menge wurde ein Sauerstoffindex von 58% gefunden.

Muster der so gefüllten flexiblen Polymerisate wurden in einen auf 500°C geheizten Ofen gebracht, wobei sich ein Intumeszenzschäum mit einer Volumenvergrößerung von mehr als 300 Vol.-% bildete. Diese Intumeszenzeigenschaft macht die gefüllten Polymere besonders geeignet zur Herstellung von Verschlusskörpern für Brandschutz-Kabeldurchführungen (Kabelschotts).

Patentansprüche

1. Addukte aus Phosphonaten und Aminen, bei denen die Phosphonatkomponente aus einem Phosphonat der Formel (I) besteht



in der

M für ein Metall aus den Gruppen II bis VIII des Periodensystems,

R für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 10 C-Atomen,

R' für Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 10 C-Atomen und

x für eine ganze Zahl entsprechend der Wertigkeit von M stehen

und auf ein Äquivalent in dem Phosphonat der Formel (I) enthaltener —OR'-Gruppierungen 0,05 bis 1 Mol eines Amins kommen.

2. Addukte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) M für Aluminium, Magnesium oder Calcium,

R für Methyl und

R' vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl stehen und das Amin eine oder mehrere NH_2 -Gruppen pro Molekül aufweist.

3. Addukt nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Amin um Ammoniak, Ethylendiamin, Polyethylenpolyamine, Melamin, Guanidin, Harnstoff, Dicyandiamid, Anilin-Formaldehyd-Kondensate, Ethanolamin oder Dimethylaminopropylamin handelt.

4. Verfahren zur Herstellung von Addukten aus Phosphonaten und Aminen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Komponenten im entsprechenden Mengenverhältnis bei 0 bis 300°C zusammenbringt.

5. Verwendung von Addukten aus Phosphonaten und Aminen gemäß Anspruch 1 zum vorbeugenden Brandschutz.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mit den Addukten Textilien, Papier, Kunststoffe, Kautschuke, Gießharze, Thermoplaste, Polyesterharze, Polyurethane, Epoxide, Holz oder Metalle vorbeugend brandgeschützt werden.

7. Verwendung nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Addukte aus Phosphonaten und Aminen als Lösungen oder Dispersionen, gegebenenfalls zusammen mit anderen üblichen Komponenten für Anstriche und Imprägnierungen einsetzt.

8. Verwendung nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Addukte aus Phosphonaten

und Aminen zu Gießharzen oder Mehrkomponenten-Reaktionsharzen hinzufügt, solange diese noch flüssig sind.

9. Verwendung nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Addukte aus Phosphonaten und Aminen gegebenenfalls zusammen mit anderen Zusatzstoffen in Thermoplaste oder Kautschuke einarbeitet.

10. Verwendung nach Ansprüchen 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 10 bis 400 Gew.-% der Addukte aus Phosphonaten und Aminen bezogen auf das jeweilige Substrat einsetzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65